

(11)特許出願公開番号

特開平9-137274

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C 16/50	
B 0 1 J	19/08		B 0 1 J 19/08	H
C 2 3 F	4/00		C 2 3 F 4/00	A
				E
				D

審査請求 有 請求項の数12 FD (全 19 頁) 最終頁に続く

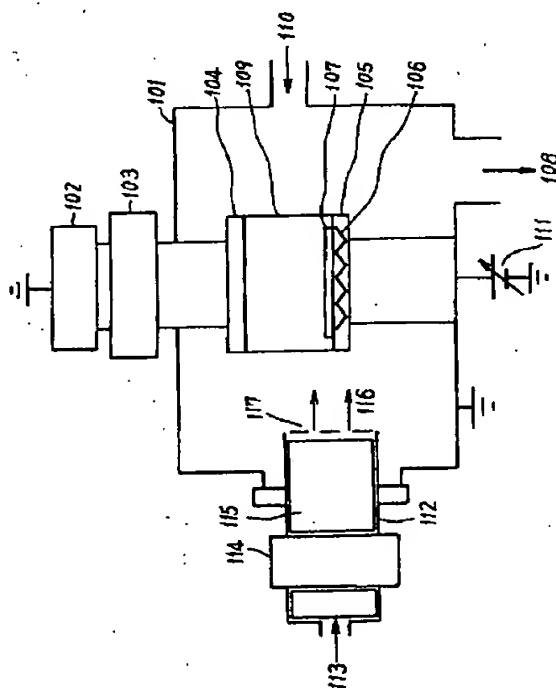
(21)出願番号	特願平8-241017	(71)出願人	391012224 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
(22)出願日	平成8年(1996)8月26日	(72)発明者	後藤 俊夫 愛知県日進市五色園3-2110
(31)優先権主張番号	特願平7-237880	(72)発明者	堀 勝 愛知県日進市折戸町藤塚105番地の33
(32)優先日	平7(1995)8月24日	(72)発明者	平松 美根男 愛知県愛知郡東郷町春木白土97-1-905
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	縄田 正人 愛知県名古屋市中白区皆田1-610
特許法第30条第1項適用申請有り 1995年3月28日～3月31日 開催の「1995年(平成7年)春季第42回応用物理学会関係連合講演会」において文書をもって発表		(74)代理人	弁理士 杉村 曉秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 ラジカル制御による薄膜形成および微細加工方法と装置

(57) 【要約】

【目的】 従来得ることが不可能であった機能性材料や高品質薄膜材料の形成、あるいは微細加工特性の大幅な向上を実現させる。

【構成】 真空容器 101 内に導入された反応性ガスからなる第 1 の物質のプラズマ 109 を形成するとともに、反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか 1 種よりなる第 2 の物質を前記プラズマの外部において分解させて密度および／または組成が制御されたラジカル 116 を発生させ、該発生したラジカルを前記プラズマ中に注入することにより、該プラズマ中に配置された被処理基体 107 上に薄膜を形成し、あるいは被処理基体を微細加工する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器内に導入された反応性ガスである第1の物質のプラズマを形成するとともに、反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである第2の物質を前記プラズマの外部において分解させて密度および／または組成が制御されたラジカルを発生させ、該発生したラジカルを前記プラズマ中に注入することにより、該プラズマ中に配置された被処理基体上に薄膜を形成するようにしたことを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の薄膜形成方法において、前記第1の物質は少なくとも炭素を含む反応性ガスで、前記第2の物質は、少なくとも水素（ H_2 ）と水（ H_2O ）を含有し、前記水素（ H_2 ）に対する前記水（ H_2O ）の割合が0.5以上である混合ガスで、前記被処理基体上に形成される薄膜がダイヤモンドの薄膜であることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法。

【請求項3】 請求項2記載の薄膜形成方法において、前記水素（ H_2 ）または前記水（ H_2O ）の含有に代えて、フッ素を含有するガス、塩素を含有するガス、過酸化水素（ H_2O_2 ）ガスおよびオゾン（ O_3 ）ガスよりなる群から選択されたガスを含有するようにしたことを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法。

【請求項4】 請求項1記載の薄膜形成方法において、前記第1の物質はシラン（ SiH_4 ）またはジシラン（ Si_2H_6 ）で、前記第2の物質は水素（ H_2 ）、塩素（ Cl_2 ）、フッ素（ F_2 ）および塩素またはフッ素を含有するガスよりなる群から選択されたガスで、前記被処理基体上に形成される薄膜が非晶質シリコン膜、微結晶シリコン膜および多結晶シリコン膜のいずれか1種であることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法。

【請求項5】 真空容器内に導入された反応性ガスである第1の物質のプラズマを形成するとともに、反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである第2の物質を前記プラズマの外部において分解させて密度および／または組成が制御されたラジカルを発生させ、該発生したラジカルを前記プラズマ中に注入することにより、該プラズマ中に配置された被処理基体を微細加工するようにしたことを特徴とするラジカル制御による微細加工方法。

【請求項6】 請求項5記載の微細加工方法において、前記第1および第2の物質は、フルオロカーボンガス、少なくとも塩素またはフッ素を含むハロゲンガス、または少なくとも水素原子を含むガスであり、前記第2の物質を分解することにより発生させたラジカルは、水素、炭素、塩素、フッ素、臭素、珪素、酸素および窒素のうち少なくともいずれか1つを含んでなるラジカルであることを特徴とするラジカル制御による微細加工方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1項記載の薄

膜形成方法または微細加工方法において、前記第1の物質のプラズマは、該物質にマイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかを印加しまたは電子線の照射を行うことにより形成されたものであることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法または微細加工方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれか1項記載の薄膜形成方法または微細加工方法において、前記第2の物質はプラズマ、光照射、熱、電子照射、触媒および粒子衝突のいずれかの作用により分解され、ラジカルを発生するようにしたことを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法または微細加工方法。

【請求項9】 請求項8記載の薄膜形成方法または微細加工方法において、前記第2の物質がプラズマにより分解されるとき、該プラズマは前記第2の物質にマイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかを印加しまたは電子線の照射を行うことにより形成されたものであることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成方法または微細加工方法。

【請求項10】 プラズマ放電機構を含んでなる真空容器と、該真空容器に接続された真空排気装置と、前記真空容器に接続され、プラズマ発生機構、光照射機構、加熱機構、電子照射機構、触媒機構および粒子衝突機構のいずれかからなるラジカル発生機構を含んで密度および／または組成が制御されたラジカルを発生するラジカル発生室とを少なくとも具え、前記ラジカル発生室において、該室に供給された反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである原料物質を前記ラジカル発生機構により分解し、該原料物質の分解によって生じる密度および／または組成の制御が行われたラジカルを前記真空容器に輸送し、前記プラズマ放電機構で発生させたプラズマ中に注入し得るように構成されていることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置。

【請求項11】 請求項10記載の薄膜形成装置または微細加工装置において、前記プラズマ放電機構には、マイクロ波、UHF波、VHF波、RF波、直流および電子線のいずれかの発生電源が接続されていることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置。

【請求項12】 請求項10記載の薄膜形成装置または微細加工装置において、前記ラジカル発生機構を構成するプラズマ発生機構は、マイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかの印加または電子線の照射によってプラズマを発生するように構成されていることを特徴とするラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラズマ中に特定のラ

ラジカルを注入すること（ラジカル制御）により機能性材料薄膜の形成および材料の微細加工を行う方法、ならびにそれら方法において使用する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマを用いた機能性材料薄膜の形成および材料の微細加工プロセスは、LSIをはじめとする薄膜電子デバイスの製造、新素材の創製および集積回路の微細加工などに必要不可欠の技術である。これらの薄膜の形成および材料の微細加工プロセスでは、プラズマ中に適当な反応性ガスを導入し、ガスの分解あるいは励起により生成されるイオンやラジカルと被処理基体との反応により所望薄膜の形成あるいは微細加工が行われる。ここでラジカルは、これらのプロセスの実現において極めて重要な役割を果たしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、プラズマを用いた機能性材料薄膜の形成、新素材の創製およびLSIなどの微細加工プロセスにおいて、ラジカルは極めて重要な役割を果たしているが、ラジカルの密度や組成は、従来用いるガスの種類と圧力、印加電力、プロセス容器の大きさ、材質などの外部パラメーターで決定されている。また、ラジカルは電気的に中性であるため、その制御はきわめて困難である。

【0004】従って、このような外部パラメーターの変化では、機能性材料薄膜の形成、新素材の創製および材料の微細加工プロセスにおいて重要な役割を果たす特定のラジカルのみの密度をプラズマ中で飛躍的に向上させたり、所望のラジカルの密度や組成を高精度に制御することは不可能であり、従って、所望の機能性材料薄膜の形成、新素材の創製および材料の微細加工の飛躍的向上を期待することは困難であった。

【0005】さらに、機能性材料薄膜の形成、新素材の創製および材料の微細加工プロセスにおいては、複数のガスを使用し、これらのガスの分解により、ラジカルが生成される。ラジカルは、各ガスから生じるラジカルの生成断面積がエネルギー依存性を有しているため、用いるプラズマのエネルギー範囲内で、複数のガスの分解により所望のラジカルの密度、組成を得ることは、不可能であった。

【0006】本発明の目的は、従来得ることが不可能であった機能性材料や高品質薄膜材料を形成するラジカル制御による薄膜形成方法、あるいは微細加工特性の大幅な向上を実現可能にするラジカル制御による微細加工方法、およびそれら方法において使用する装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法は、真空容器内に導入された反応性ガスである第1の物質のプラズマを形成するとともに、反応性ガス、固体材料および液

体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである第2の物質を前記プラズマの外部において分解させて密度および/または組成が制御されたラジカルを発生させ、該発生したラジカルを前記プラズマ中に注入することにより、該プラズマ中に配置された被処理基体上に薄膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0008】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法は、前記第1の物質が少なくとも炭素を含む反応性ガスで、前記第2の物質は、少なくとも水素(H_2)と水(H_2O)を含有し、前記水素(H_2)に対する前記水(H_2O)の割合が0.5以上である混合ガスで、前記被処理基体上に形成される薄膜がダイヤモンドの薄膜であることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法は、前記水素(H_2)または前記水(H_2O)の含有に代えて、フッ素を含有するガス、塩素を含有するガス、過酸化水素(H_2O_2)ガスおよびオゾン(O_3)ガスよりなる群から選択されたガスを含有するようにしたことを特徴とするものである。

【0010】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法は、前記第1の物質がシラン(SiH_4)またはジシラン(Si_2H_6)で、前記第2の物質は水素(H_2)、塩素(Cl_2)、フッ素(F_2)および塩素またはフッ素を含有するガスよりなる群から選択されたガスで、前記被処理基体上に形成される薄膜が非晶質シリコン膜、微結晶シリコン膜および多結晶シリコン膜のいずれか1種であることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明ラジカル制御による微細加工方法は、真空容器内に導入された反応性ガスである第1の物質のプラズマを形成するとともに、反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである第2の物質を前記プラズマの外部において分解させて密度および/または組成が制御されたラジカルを発生させ、該発生したラジカルを前記プラズマ中に注入することにより、該プラズマ中に配置された被処理基体を微細加工するようにしたことを特徴とするものである。

【0012】また、本発明ラジカル制御による微細加工方法は、前記第1および第2の物質が、フルオロカーボンガス、少なくとも塩素またはフッ素を含むハロゲンガス、または少なくとも水素原子を含むガスであり、前記第2の物質を分解することにより発生させたラジカルは、水素、炭素、塩素、フッ素、臭素、珪素、酸素および窒素のうち少なくともいずれか1つを含んでなるラジカルであることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明ラジカル制御による微細加工方法は、前記第1の物質のプラズマが、該物質にマイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかを印加または電子線の照射を行うことにより形成されたものであることを特徴とするものである。上記にお

いては、周知のように、マイクロ波は1GHz程度以上の、UHF波は300~3000MHz(1000MHz=1Gz)の、VHF波は30~300MHzの、RF波は3~30MHzの高周波をそれぞれ指すものとする。

【0014】また、本発明ラジカル制御による微細加工方法または微細加工方法は、前記第2の物質がプラズマ、光照射、熱、電子照射、触媒および粒子衝突のいずれかの作用により分解され、ラジカルを発生するようにしたことを特徴とするものである。

【0015】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法または微細加工方法は、前記第2の物質がプラズマにより分解されるとき、該プラズマは前記第2の物質にマイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかを印加または電子線の照射を行うことにより形成されたものであることを特徴とするものである。

【0016】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置は、プラズマ放電機構を含んでなる真空容器と、該真空容器に接続された真空排気装置と、前記真空容器に接続され、プラズマ発生機構、光照射機構、加熱機構、電子照射機構、触媒機構および粒子衝突機構のいずれかからなるラジカル発生機構を含んで密度および/または組成が制御されたラジカルを発生するラジカル発生室とを少なくとも具え、前記ラジカル発生室において、該室に供給された反応性ガス、固体材料および液体材料のいずれか1種またはそれらの組み合わせである原料物質を前記ラジカル発生機構により分解し、該原料物質の分解によって生じる密度および/または組成の制御が行われたラジカルを前記真空容器に輸送し、前記プラズマ放電機構で発生させたプラズマ中に注入し得るように構成されていることを特徴とするものである。

【0017】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置は、前記プラズマ放電機構には、マイクロ波、UHF波、VHF波、RF波、直流および電子線のいずれかの発生電源が接続されていることを特徴とするものである。

【0018】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成装置または微細加工装置は、前記ラジカル発生機構を構成するプラズマ発生機構が、マイクロ波、UHF波、VHF波、RF波および直流のいずれかの印加または電子線の照射によってプラズマを発生するように構成されていることを特徴とするものである。

【0019】

【実施例】以下に添付図面を参照し、第1から第4までの具体例により本発明を詳細に説明する。

1. 第1の具体例

図1は、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法の第1の具体例に使用する本発明ラジカル制御による薄膜形成装置の一例を示し、特にダイヤモンド薄膜を形成するた

めのプラズマCVD装置として構成している。

【0020】図1において、101は真空容器、102は高周波電源、103はマッチング機構、104は上部電極、105は下部電極、106はヒーター、107は被処理基体、108は真空排気装置に通じる排気口、109はプラズマ、110はガス導入口、111はバイアス電源をそれぞれ示している。また、同図において、プラズマ109中にラジカルを注入する機構として、112はラジカル発生管、113はガス導入口、114はラジカル発生機構、115はプラズマ、116はラジカル、117はラジカルスリットをそれぞれ示している。

【0021】以下においては、本発明の第1の具体例として示される薄膜形成装置を使用し、被処理基体107上にダイヤモンドの薄膜が形成されるに至るまでの経緯、膜の形成機構(形成されるメカニズム)などについてまず説明し、その後で詳細な実験結果および実験データ等について述べる。これは、以下に説明する第2乃至第4までの具体例についても同じ説明方式で行う。

【0022】本発明者らは、上記装置(図1)の被処理基体(Si基板)107上にダイヤモンド薄膜を堆積させるために種々の実験を重ねた結果、次に示すような事実を発見した。図1に示すような上部電極104および下部電極105からなる平行平板電極を有する真空容器内にメタン(CH_4)ガス、水素(H_2)ガス、および水(H_2O)の混合気体をガス導入口110から導入し、平行平板電極に高周波(RF波)を印加してプラズマを形成させた後、混合気体のガスの割合を種々に変化させるとともに、圧力、高周波電力を変化させながら、基板温度600℃のSi基板上に薄膜の形成を行った。このとき、基板には、+数十Vの電圧を印加した。種々の条件下で形成された薄膜を評価したところ、炭素水素を含有する薄膜が形成されたが、ダイヤモンド薄膜は堆積されなかった。

【0023】そこで、ガス導入口110からメタン(CH_4)を導入し、ラジカル発生管112におけるガス導入口113から水素(H_2)を導入し、ラジカル発生機構114により、水素(H_2)を分解して得られたHラジカルを平行平板電極間に形成されるプラズマ中に導入したところ、粒径約2000Å程度のダイヤモンド膜の核成長が観察された。しかし、圧力、高周波電力、メタン(CH_4)と水素(H_2)ガス比を種々に変化させたところ、形成されるダイヤモンドの核の大きさは、変化するものの完全なダイヤモンド膜の形成には、至らなかった。

【0024】次に、ラジカル発生管112におけるガス導入口113から水素(H_2)に加え水(H_2O)を添加したところ、形成された薄膜の非ダイヤモンド成分が徐々に減少し、水素(H_2)に対する水(H_2O)の比が0.5以上では、非ダイヤモンド成分が大幅になくなり、ダイヤモンド膜が形成されることが判明した。

10

20

30

40

50

【0025】このように、従来からの平行平板電極に高周波（RF波）を印加して得られる電子密度 $1.0 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ 以下のプラズマにおいては、ダイヤモンド膜の形成は不可能であったが、ダイヤモンド膜の形成に有効なラジカルを選択的に導入することにより、はじめて、上記装置において、ダイヤモンド膜の形成が可能となった。

【0026】このダイヤモンド膜の形成機構を調べるために、気相中のラジカルを発光分光法およびレーザー分光法を用いて調べたところ、H、OH、CH₃ラジカルが検出された。さらに、あらかじめ、ダイヤモンド膜と非ダイヤモンド膜を生成させ、メタン（CH₄）ガスをガス導入口110から導入しないで、水素（H₂）に対する水（H₂O）の比を変化させて、平行平板電極にプラズマを形成させて、上述と同一条件下で、ダイヤモンド膜と非ダイヤモンド膜のエッチング特性を調べたところ、水素（H₂）に対する水（H₂O）の比が0.5以上でダイヤモンドに対する非ダイヤモンド成分のエッチング選択比が向上することが判明した。すなわち、HあるいはOHラジカルがダイヤモンド膜の成長を促進するとともに、非ダイヤモンドの成分を効率良く除去する作用により、ダイヤモンド膜が形成されることを見出した。

【0027】これらの知見を基に、メタン（CH₄）あるいはメチルアルコール（CH₃OH）ガスを導入した平行平板電極に形成されたプラズマ中に、水素（H₂）に対し六フッ化オクタン（C₂F₆）、四フッ化メタン（CF₄）などのフルオロカーボンガスあるいは酸素（O₂）、一酸化炭素（CO）、過酸化水素（H₂O₂）、アルコール類、フッ素（F₂）、フッ化水素（HF）、塩素（Cl₂）、塩化水素（HCl）、三フッ化窒素（NF₃）などのガスを添加し、これらの混合比を適当に選び、プラズマ、熱、光、電子、触媒作用、粒子衝突により分解することにより、F、CF、CF₂、CF₃、Cl、OH、Oラジカルを注入したところ、ダイヤモンド膜の形成が実現された。

【0028】以上により、プラズマ109中で生成されたCH₃ラジカルと注入されたHラジカルまたはOHラジカルにより、被処理基体107には高品質のダイヤモンドの形成が可能となり、ラジカル注入法によるプラズマ中のラジカル制御が機能性材料薄膜の製造に極めて有効であることが確認された。

【0029】次に、この第1の具体例として示されたダイヤモンド膜形成の詳細な実験結果について実験データをもとに説明する。まず、図1に示す真空容器101における下部電極（試料台）105にシリコン（Si）基板、面方位（100）の被処理基体107を載置し、下部電極105に具備されているヒーター106により、被処理基体107および下部電極105を加熱し、600℃に保持した。次に、ガス導入口110よりメチルアルコール（CH₃OH）ガスを流量12 sccmで導入

し、圧力0.7 Pa一定とした。この際、下部電極105および被処理基体107には、バイアス電源111より、バイアス電圧として+5 Vを印加した。真空容器101に接続され、石英管よりなるラジカル発生管112に水素（H₂）と水（H₂O）の混合比を変化させ、この混合ガスをガス導入口113から導入した。混合ガスの流量は、240 sccmである。また、混合ガスの全圧力は、13 Paで、一定とした。これにより、真空容器の圧力は、約13.7 Pa一定となる。

【0030】次に、ラジカル発生機構114に、周波数2.45 GHzのマイクロ波を電力100 Wで印加してプラズマを形成し、水素（H₂）および水（H₂O）の混合ガスの分解を行った。ラジカル発生管112の先端には、スリット117が設けられているため、ガス導入口110から導入されたメチルアルコール（CH₃OH）ガスは、マイクロ波で励起されたプラズマ領域までは、ほとんど拡散しない。

【0031】マイクロ波によるプラズマ形成後、すぐに、真空容器101に設置された上部電極104と下部電極105との間に高周波電源102より周波数13.56 MHzのRF波を、電力150 W（電力密度2.6 W/cm²）で印加して、メチルアルコール（CH₃OH）のプラズマを形成した。これにより、真空容器101において、上部電極104および下部電極105間に形成されるメチルアルコール（CH₃OH）のプラズマ中に水（H₂O）と水素（H₂）のマイクロ波励起により分解され発生したラジカル、即ちHあるいはOHラジカルが注入されることになる。このラジカル注入により、Si基板の被処理基体107にダイヤモンド膜が形成されることが確認された。

【0032】ここで、水素（H₂）と水（H₂O）の混合比を変化させて、成膜時間3時間を経た後の被処理基体107上に形成された薄膜の評価をSEMおよびラマン分光法を用いて行い、図2に堆積速度の水（H₂O）の分圧依存性、図3にSEMによる堆積膜の表面形態の水（H₂O）の分圧依存性、図4に堆積した薄膜のダイヤモンド成分と非ダイヤモンド成分との合計に対するダイヤモンド成分の割合（膜質）をラマンにて計測した結果をそれぞれ示す。

【0033】まず、図2から、水（H₂O）と水素（H₂）の混合ガスにおいて、水（H₂O）の分圧の増加とともに、堆積速度は全体としては減少するが、水（H₂O）の分圧が0.25以上より堆積速度が増加し、その後、分圧0.5において再び堆積速度が減少することが判明した。また、図3においては、水素（H₂）に対する水（H₂O）の割合が低い場合は、ダイヤモンドの核は成長するもののダイヤモンドとともに非ダイヤモンドの成分も観測される。しかし、水（H₂O）の割合が0.5以上になると、急激にダイヤモンド成分が増加し、膜全体にわたり、ダイヤモンドが形成されることが

判明した。

【0034】次に、図4においては、水素(H_2)に対する水(H_2O)の割合が小さい場合は、 1333 cm^{-1} にダイヤモンドに起因するスペクトルとともに 1500 cm^{-1} 付近に非ダイヤモンドの成分に起因するスペクトルが観測された。同図より、水素(H_2)に対する水(H_2O)の割合が増加するにつれ、非ダイヤモンドに起因するスペクトルの強度が減少し、水素(H_2)に対する水(H_2O)の割合が0.5以上になると、急激に非ダイヤモンド成分が減少し、膜全体にわたり、ダイ

モンドが形成されることが確認された。

【0035】そこで、このダイヤモンド膜の形成機構を解明するために、あらかじめ形成したダイヤモンド膜と非ダイヤモンド膜を、メチルアルコール(CH_3OH)を供給することなく、前述の膜形成条件下で水素

(H_2)に対する水(H_2O)の割合を変化させてプラズマに晒したところ、両者の膜がエッチングされることが分かった。

【0036】これに関連した実験データとして、図5に、水の割合を変化させて形成したダイヤモンド膜と非ダイヤモンド膜のエッチング速度の水(H_2O)の分圧依存性を示す。なお、図示のパラメータ(H_2O/H_2)は膜形成時の水(H_2O)の割合を示している。同図から、水(H_2O)の分圧の増加とともに非ダイヤモンド成分のエッチング速度は増加するが、水素

(H_2)に対する水(H_2O)の割合を0.5以上として形成したダイヤモンド膜のエッチング速度は、水(H_2O)の分圧の増加に対しほとんど増加しないことが判明した。このことから、水素(H_2)に対する水(H_2O)の割合が0.5以上では、非ダイヤモンド成分を効率良く除去するラジカルがプラズマ中に注入されていることが分かる。

【0037】また、発光分光法を用いて、薄膜形成中のラジカルの発光強度の水(H_2O)の分圧依存性を調べた。この結果を図6に示す。水(H_2O)の分圧の増加とともに発光強度 $H\alpha$ は増加し、水素(H_2)に対する水(H_2O)の割合がほぼ0.5でピークに達し、その後、ゆるやかに減少する。また、水(H_2O)の分圧の増加とともにOHラジカルは急激に増加することが観測された。

【0038】以上の実験結果から、水(H_2O)と水素(H_2)の混合ガスをマイクロ波によるプラズマなどにより分解し、発生するHあるいはOHラジカルをプラズマ中へ注入することにより、高品質のダイヤモンド膜の成膜が可能となることが判明した。

【0039】なお、上記実験において、ガス導入口110からメチルアルコール(CH_3OH)ガスのかわりにメタン(CH_4)ガスを導入し、圧力、高周波電力、バイアスを種々に変化させたところ、水(H_2O)と水素

(H_2)に対して、0.5以上で導入することにより、良質のダイヤモンド膜の形成が可能であった(メタン(CH_4)ガスを導入することについては、この実験についての記述に先立って、ダイヤモンド膜が形成されるに至るまでの経緯のところでも記述した。)

【0040】また、上述した水素(H_2)と水(H_2O)からなる混合ガスに関し、これの水素(H_2)に代えて、六フッ化オクタン(C_2F_6)、四フッ化メタン(CF_4)、フッ素(F_2)、フッ化水素(HF)、三フッ化窒素(NF_3)などのフッ素を含有するガスや塩素(Cl_2)、塩化水素(HCl)などの塩素を含有するガスあるいは過酸化水素(H_2O_2)、オゾン(O_3)などのガスを用いて、これらの混合ガスの分解により生じたH、CF、 CF_2 、 CF_3 、O、F、Clのラジカル注入を行い、同様の実験を行ったところ、これらによっても種々の条件下において、適度にパラメーターを選択することにより、高品質のダイヤモンド膜が形成されることが確認された。

【0041】2. 第2の具体例

図7は、本発明ラジカル制御による薄膜形成方法の第2の具体例に使用する本発明ラジカル制御による薄膜形成装置の一例を示し、特に非晶質シリコン膜または微結晶シリコン膜を形成するためのプラズマCVD装置として構成している。

【0042】図7において、図1におけるのと同一部分には同一符号を付して示している。従って、図1とは異なる部分についてのみ列挙すれば、701はラジカル発生機構(壁材)、702はスリット、703はガス導入口、704はラジカルをそれぞれ示している。

【0043】本具体例において、上記装置(図7)の被処理基体(Si基板)107上に非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜を堆積させるため、平行平板電極(上部電極104および下部電極105から構成される)間のシラン(SiH_4)プラズマ中に壁材Pdの触媒作用により水素(H_2)の分解により生成したHラジカル、あるいは塩素(Cl_2)あるいはジクロルシラン(SiH_2Cl_2)の熱分解あるいは水銀ランプを用いた光分解により生成し、あるいはフッ素(F_2)のマイクロ波励起プラズマ分解により生成したClラジカルあるいはFラジカルの注入を行ったところ、高品質の非晶質シリコン膜あるいは注入するHラジカル、ClラジカルあるいはFラジカルの量を変化させることにより高品質の微結晶シリコン膜を低温にて形成させることに成功した。

【0044】これにより、本具体例においても、第1の具体例におけると同様プラズマ中に生成されたSiH3ラジカルと注入されたHラジカルあるいはFラジカルあるいはClラジカルにより、被処理基体107には、高品質の非晶質シリコンあるいは微結晶シリコンの形成が可能となるため、ラジカル注入法によるプラズマ中のラ

ジカル制御が機能性材料薄膜の製造に極めて有効であることを発見した。

【0045】次に、この第2の具体例として示された非結晶シリコン膜または微結晶シリコン膜形成の詳細な実験結果について実験データをもとに説明する。まず、図7に示す真空容器101における下部電極（試料台）105にシリコン（Si）基板、面方位（100）の被処理基体107を載置し、下部電極105に具備されているヒーター106により、被処理基体107および下部電極105を加熱し、250℃に保持した。次に、ガス導入口110よりシラン（SiH₄）ガスを流量30 sccmで導入し、圧力3 Pa一定とした。真空容器101に接続され、Pdの壁材701よりなるラジカル発生機構に水素（H₂）をガス導入口703から導入した。Pdの壁材701は、真空容器101の周辺部を取り囲むように設置されている。さらに、Pdの壁材701は400℃以上に加熱されており、壁材の温度制御が可能になっている。

【0046】後述するように、ガス導入口703から導入される水素（H₂）は、Pd壁の触媒作用により、400℃以上において殆んど分解され、水素（H）ラジカルが生成される。一方、真空容器101内に設置された上部電極104と下部電極105間に高周波電源102を用いて周波数13.56 MHz、電力50 W（電力密度0.5 W/cm²）のRF波を印加してプラズマを形成した。これによりガス導入口703から導入された水素（H₂）は、加熱されたPdの壁材701の触媒作用によってHラジカルに分解され、真空容器101において、これらのHラジカルは平行平板電極104および105間に形成されるシラン（SiH₄）ガスのプラズマ109中に注入される。

【0047】ラジカル発生状況を赤外半導体レーザー吸収分光法を用いて調べたところ、シラン（SiH₄）ガスによるプラズマ中には、長寿命種であるSiH₃ラジカルが発生し、主として、平行平板電極付近に分布していることが判明した。また、一部のSiH₃ラジカルは、真空容器101の周辺にまで分布するが、Hラジカル発生機構701の先端には、スリット702が設けられているため、Pdの壁材701にまでは到達できずPdの壁材上で反応して堆積膜を形成することによりPdの触媒作用を劣化させることはない。下部電極105上のシリコン（Si）基板上では、SiH₃ラジカルとこの注入されたHラジカルとによる反応により非晶質シリコン膜（a-Si）が形成される。

【0048】また、Hラジカルをプラズマ中に注入しない場合、すなわち、ガス導入口110から導入したシラン（SiH₄）とガス導入口703から導入した水素（H₂）の混合ガスを平行平板電極で形成される高周波励起プラズマに導入し薄膜の形成を行った。この時、水素（H₂）の分圧は、3 Paとした。高周波電力などを

変化させ、種々の条件下で実験を試み、形成された薄膜の欠陥密度を電子スピン共鳴法（ESR）により調べたところ、欠陥密度は、10¹⁶/cm³程度であった。

【0049】しかし、同条件において、プラズマ中にHラジカルの注入を行った場合、すなわち、Pdの壁材701の温度を400℃以上に増加させた場合には、欠陥密度10¹⁵/cm³台となり高品質の非晶質シリコンの薄膜の形成が可能であった。

【0050】他の方法、すなわち、二光子励起レーザー誘起蛍光法によりプラズマ中のHラジカル密度を計測したところ、Hラジカルを注入しない場合のHラジカル密度は、約2×10¹⁸/m³程度であったが、Hラジカルの注入を行った場合、1×10¹⁹/m³に増加していることが明らかになった。従って、Hラジカルが効率的にプラズマ中に注入されていることが判明した。これにより、Hラジカルの注入は、高品質の非晶質シリコン膜（a-Si）の形成プロセスに極めて有効であることが判明した。

【0051】さらに、上記方法に係わる別の具体例として微結晶シリコン膜の形成方法について説明する。実験装置は、上述の非晶質シリコン膜（a-Si）の形成装置と同一であり、真空容器101における下部電極（試料台）105にシリコン（Si）基板、面方位（100）の被処理基体107を載置し、下部電極105に具備されているヒーター106により、被処理基体107および下部電極105を加熱し、300℃に保持した。ガス導入口110よりシラン（SiH₄）ガスを流量3 sccmで導入し、圧力0.3 Pa一定とした。

【0052】次に、ガス導入口703より水素（H₂）を流量27 sccmで導入し、圧力を3 Pa一定にした。真空容器101に設置された上部電極104と下部電極105との間に高周波電源102からマッチング機構103を介して周波数13.56 MHz、電力50 W（電力密度0.5 W/cm²）のRF波を印加して、プラズマを形成した。

【0053】この実験により得られた微結晶シリコンの体積割合を分光エリプソメトリ法にて調べた結果を図8に示す。まず、水素（H）ラジカルの注入を行わない場合、すなわち真空容器101に具備されたPdの壁材701の温度が室温のときは、主に、非晶質シリコン（a-Si）膜と微結晶シリコンの混在した膜が得られ、分光エリプソメトリ法で調べた結果、微結晶シリコンの体積割合は40%であった。一方、Hラジカルの注入を行った場合、すなわちPdの壁材701の温度が400℃以上では、微結晶シリコンの割合が大幅に増加することが明らかになった。これらの結果より、ラジカルの注入を行うことにより、低欠陥密度の高品質非晶質シリコン（a-Si）膜や微結晶シリコン膜の形成が可能となることが判明した。

【0054】最後に、図1に示した装置を用いて高品質

の非晶質シリコン膜および微結晶シリコン膜を形成する(第1の具体例ではダイヤモンド膜を形成した)方法について説明する。まず、真空容器101における下部電極(試料台)105にシリコン(Si)基板、面方位(100)の被処理基体107を載置し、下部電極105に具備されているヒーター106により、被処理基体107および下部電極を加熱し、250℃に保持した。ガス導入口110よりシラン(SiH_4)ガスを流量30 sccmで導入し、圧力3 Pa一定とした。

【0055】真空容器101内に設置された上部電極104と下部電極105間に、高周波電源102より周波数13.56 MHz、電力50 W(電力密度0.5 W/cm²)のRF波を印加して、シラン(SiH_4)プラズマを形成した。次に、ラジカル発生管112におけるガス導入口113より塩素(Cl_2)を流量5 sccmで導入し、圧力を4 Pa一定にした。ラジカル発生機構114として、Hg-Xeランプを設置し、パワー200 Wで、波長200~450 nmの光照射を行った。この光照射により塩素(Cl_2)は分解され、C1ラジカル116が生成された。

【0056】これにより、真空容器101において、平行平板電極104および105に形成されるシラン(SiH_4)ガスのプラズマ109中に塩素(Cl_2)の光分解により形成されたC1ラジカルが注入されることになる。ラジカル発生管112の先端には、スリット117が設けられているため、ガス導入口110から導入されたシラン(SiH_4)ガスは、ラジカル発生管112中にはほとんど拡散しない。

【0057】まず、C1ラジカルを注入しない場合、すなわち、ガス導入口110から導入したシラン(SiH_4)とガス導入口113から導入した塩素(Cl_2)の混合ガスを平行平板電極で形成された高周波励起プラズマに導入し、薄膜の形成を行った。薄膜の形成にあたっては、高周波電力などを変化させ、種々の条件下で実験を試み、形成された薄膜の欠陥密度および光照射による安定性を電子スピン共鳴法(ESR)により調べた。形成した薄膜の欠陥密度は、 $10^{15}/\text{cm}^3$ 台であった。光劣化特性を調べるために、パルスレーザー照射後の薄膜の欠陥密度を評価したところ、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 台であった。

【0058】一方、C1ラジカルを注入した場合、すなわち、光照射により生成されたC1ラジカルの注入を行った場合、形成した薄膜の欠陥密度は、 $10^{15}/\text{cm}^3$ 台であったが、パルスレーザー照射後の薄膜の欠陥密度は、 $10^{16}/\text{cm}^3$ 台であった。これにより、C1ラジカルの効率的なプラズマ中への注入は、光劣化の少ない高品質の非晶質シリコン膜(a-Si)の形成プロセスに極めて有効であることが判明した。

【0059】さらに、被処理基体107の温度を変化させながら、上記方法にて、C1ラジカル注入の有無につ

いて微結晶シリコン薄膜の形成を行った。C1ラジカル注入を行わない場合、微結晶シリコンの体積割合が0.8以上になる温度を評価したところ、被処理基体107の温度は、350℃以上であった。一方、C1ラジカル注入を行った場合、被処理基体107の温度は250℃以上であった。すなわち、C1ラジカル注入により、微結晶シリコン薄膜の低温形成が実現されることも判明した。

【0060】なお、上記具体例においては、非晶質シリコンと微結晶シリコンの形成について記述したが、基板温度を350℃に上昇させることにより、いずれの場合も高品質の多結晶シリコンを形成することができた。ラジカル注入を行わない場合は、基板温度400℃以上の加熱が必要であった。したがって、ラジカル注入を行うことにより、従来よりも低温にて多結晶シリコンの形成が可能となることが判明した。

【0061】3. 第3の具体例

図9は、本発明ラジカル制御による微細加工方法の第3(具体例の通し番号で言う)の具体例に使用する本発明ラジカル制御による微細加工装置の一例を示し、特にプラズマ中に配置された被処理基体を微細加工するためのプラズマエッチング装置として構成している。

【0062】図9において、901は真空容器、902は磁気コイル、903は石英窓、904は導波管、905はマッチング機構、906はマイクロ波電源、907はガス導入口、908は排気口、909は試料台としての電極、910は被処理基体、911は冷却用水冷管、912は高周波電源、913はラジカル注入機構、914は反応性ガス導入口、915はラジカル発生機構、916はラジカル、917はスリット、および918はプラズマ(イオン)をそれぞれ示している。

【0063】本発明者らは上記装置(図9)を使用して、プラズマが形成される領域内に配置されたシリコン(Si)基板上にシリコン酸化膜を形成し、得られたシリコン酸化膜上にさらに有機質のレジストパターンを形成した被処理基体に高周波バイアスを印加し、シリコン酸化膜のエッチングを試みた。

【0064】プラズマの形成にあたっては、ガス導入口907から三フッ化メタン(CHF_3)および水素(H_2)を導入し、さらにマイクロ波電源906からマイクロ波を印加した。このとき各ガスの流量、圧力、マイクロ波電力、バイアス、 CHF_3/H_2 比などのパラメーターを適宜選択することによりラジカルの密度、組成、イオンの密度、エネルギーを制御してエッチングを行ったが、シリコン酸化膜のエッチング速度5000 Å/分、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比は15、均一性は、3σで、15%であった。

【0065】そこで、反応性ガス導入口914より、ヘキサフルオロプロピレンオキシサイト(HFPO)ガスを導入しラジカル発生機構915の温度を増加させ、流

量、圧力、マイクロ波電力、バイアス、 CHF_3/H_2 比などのパラメーターを適宜選択したところ、シリコン酸化膜のエッチング速度 $6000\text{Å}/\text{分}$ 、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比は 40 、均一性は、 3σ で、 10% であることが判明し、エッチング特性の飛躍的向上を実現することに成功した。このときレーザー分光法により、プラズマ中のラジカル密度を計測したところ、 CF_2 ラジカルがプラズマ中に注入され、 CF_2 と H ラジカルの相互作用により、エッチング選択比が向上することが判明した。

【0066】さらに、上述の方法により生成した CF_2 ラジカルに H ラジカルを反応させて生成した CF ラジカルをプラズマ中に注入した結果、シリコン酸化膜のエッチング速度 $5000\text{Å}/\text{分}$ 、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比は 50 、均一性は、 3σ で、 10% であることが判明し、前述の場合と同様、良好なエッチング特性が得られた。以上からエッチング特性に有効な役割をするラジカルを選択的に導入することにより、プラズマエッチング特性の大幅な向上が得られることが明らかになった。

【0067】次に、この第3の具体例として示されたシリコン酸化膜のエッチングの詳細な実験結果について実験データをもとに説明する。まず、図9に示す真空容器901内に三フッ化メタン (CHF_3) および水素 (H_2) ガスの混合ガスをガス流量 100 sccm にてガス導入口907から導入した。この時、混合ガスの圧力は、 0.4 Pa に保持し、混合ガスの割合、すなわち三フッ化メタン (CHF_3) に対する水素 (H_2) の量を変化させた。

【0068】次に、周波数 2.45 GHz のマイクロ波を電力 900 W で導入して、プラズマ918を形成するとともに、 Si 基板上に膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成し、シリコン酸化膜上に有機質のレジストパターン (パターン寸法 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のラインとスペース) が形成された被処理基体910に周波数 400 KHz の高周波バイアス912を印加して、シリコン酸化膜のエッチングを行った。印加した高周波バイアスの直流電圧は 200 V である。

【0069】図10に、この場合におけるエッチングの結果 (シリコン酸化膜およびシリコン (Si) 基板のエッチング速度および選択比の $\text{H}_2/(\text{CHF}_3 + \text{H}_2)$ 依存性) を示す。なお、図において、○、●の曲線はエッチング速度で、□の曲線は選択比を示している。図10によれば、水素 (H_2) の混合比の増加とともに、シリコン酸化膜およびシリコン (Si) 基板のエッチング速度は減少するが、水素 (H_2) の混合比 30% において、酸化シリコン膜のエッチング速度は、約 $5000\text{ Å}/\text{分}$ 、シリコン (Si) 基板に対するエッチング選択比は、約 15 程度であることが分かる。

【0070】次に、反応性ガス導入口914より、ヘキ

サフルオロプロピレンオキサイト (HFPO) ガスを導入し、ラジカル発生機構915の温度を 500°C に保ち、真空容器901の圧力を 0.4 Pa に保持した。前述と同様にして、三フッ化メタン (CHF_3) および水素 (H_2) ガスの混合ガスをガス流量 100 sccm にてガス導入口907から導入した。この時、真空容器中の圧力は、 0.4 Pa に保持し、混合ガスの割合、すなわち三フッ化メタン (CHF_3) に対する水素 (H_2) を変化させた。

10 【0071】さらに、マイクロ波を電力 900 W で導入して、プラズマ918を形成するとともに、上述例と同様に Si 基板上に膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成し、そのシリコン酸化膜上に有機質のレジストパターン (パターン寸法 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のラインとスペース) が形成された被処理基体910に周波数 400 KHz の高周波バイアス912を印加して、シリコン酸化膜のエッチングを行った。印加した高周波バイアスの直流電圧は 100 V から 500 V までである。

20 【0072】図11に、このときのエッチングの結果を、上述例の場合 (ヘキサフルオロプロピレンオキサイト (HFPO) ガスを導入しない場合) の図10と対比し易いように同一表示マーク、同一目盛にて示している。図11より、高周波バイアス 250 V において、水素 (H_2) の混合比を増加するにつれてシリコン酸化膜およびシリコン基板のエッチング速度は減少するが、水素 (H_2) 混合比 40% において、シリコン酸化膜のエッチング速度 $6000\text{ Å}/\text{分}$ 、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比は 40 、均一性は 3σ で、 10% であることが判明した。この時のパターン寸法

30 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト5の酸化シリコン膜の形状をSEMで観察したところほぼ垂直形状であった。すなわち、ラジカル注入によりエッチング特性の飛躍的向上を実現することに成功した。

【0073】このエッチング特性が飛躍的に向上した理由を明らかにするために、赤外半導体レーザー吸収分光法により、プラズマ中のラジカル密度の測定を行った。まず、ヘキサフルオロプロピレンオキサイト (HFPO) ガスを導入しない場合、マイクロ波電力 900 W 、圧力 0.4 Pa 、三フッ化メタン (CHF_3) と水素 (H_2) ガスの混合ガス (水素 (H_2) 30%) においては、プラズマ中のラジカル密度として、 CF_2 は $1.0 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 、 CF は $1.0 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 、 CF_3 は $1.0 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ であった。

【0074】次に、ヘキサフルオロプロピレンオキサイト (HFPO) ガスのみを導入し、圧力 0.4 Pa に保持し、ラジカル発生機構915の温度を増加させ、 500°C に保持したところ、真空容器901内に、 CF_2 ラジカル密度は、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 存在し、ヘキサフルオロプロピレンオキサイト (HFPO) は、反応容器内で 100% 分解し、 CF_2 ラジカルの発生することが明らかに

なった。

【0075】そこで、ヘキサフルオロプロピレンオキシイト(HFPO)の熱分解により生じたCF₂ラジカルを導入しながら、三フッ化メタン(CHF₃)と水素(H₂)ガスの混合ガス(水素(H₂)40%)において、マイクロ波放電を発生させたところ、CF₂ラジカルおよびCFラジカル密度は、それぞれ約1.0¹⁴/cm³および約1.0¹²/cm³で、また、CF₃ラジカル密度は1.0¹¹/cm³であることが判明した。これにより、選択的にCF₂ラジカルを導入することで、エッチング中のCF₂ラジカル密度を飛躍的に増加できることが判明した。ヘキサフルオロプロピレンオキシイト(HFPO)の熱分解温度を制御することにより、導入するCF₂ラジカル密度の制御が可能となるので、エッチング中のラジカル密度を制御することも可能であった。

【0076】CF₂ラジカルの注入を行い、シリコン酸化膜に対するSi基板の選択比4.0が得られた時のパターン形状をSEMにより観察したところ、ほぼ垂直形状にシリコン酸化膜がエッチングされ、下地のシリコン基板のエッチングは観測されなかった。

【0077】上記においては、ヘキサフルオロプロピレンオキシイト(HFPO)の熱分解によるCF₂ラジカルの注入を行ったが、これとは異なるCF₂ラジカルの生成方法として、パーフルオロプロペンC₃F₆を波長9.6μmのCO₂レーザーとVUV光の照射によっても上述と同じ密度のCF₂ラジカル(密度1.0¹⁶/cm³)の生成が可能であった。

【0078】上記においては、反応性ガスの熱分解によるCF₂ラジカルの注入を行ったが、固体、液体(特許請求の範囲には、これらガス、固体材料あるいは液体材料をまとめて第2の物質で総称した)にプラズマ、レーザーなどの電磁波を照射し、あるいは熱を加えても同様のCF、CF₂ラジカルの生成をすることができる。例えば、上記方法として、主成分としてフッ素と炭素原子によって合成されている有機質材料、例えばテフロンにCO₂レーザー、エキシマレーザー、フッ素レーザー、SOR(シンクロトロン軌道放射光)から放射される放射光を照射したところ、上記材料からCF₂ラジカルが発生することを赤外半導体レーザー吸収分光法により確認した。また、上記材料に電界を印可して、プラズマから生じたイオンのエネルギーを変化させて照射したところ、選択的にCF₂ラジカルが発生することが可能であった。次に、上記有機質の構造、組成、添加元素を変化させ、上記プラズマ、レーザーなどの電磁波を照射したところ、選択的にCFラジカルを発生させることも可能であることが分かった。この場合、CF₂ラジカルの放射したものに比べ、有機質などの材料の組成において、フッ素原子に対する炭素原子の比率を高めるほど、あるいは、材料中に水素原子などを混入させることにより、CFラジカルの発生が可能であった。

【0079】さらに、液体材料を導入し、該材料にプラズマ、レーザーなどの電磁波を照射する、あるいは熱を加えても同様のCF、CF₂ラジカルの生成を可能にすることができる。例えば、パーフルオロプロペンC₃F₆ガスやC₆F₆ガスを冷却することによってこれらのガスを液化したものに上記プラズマ、レーザーなどの電磁波を照射したところ、ガスにこれらのプラズマ、レーザーなどの電磁波を照射した場合に比べ、反応効率が高くなるために、効率的にCF、CF₂ラジカルを生成することが可能であった。

【0080】また、上記においては、ヘキサフルオロプロピレンオキシイト(HFPO)の熱分解によるCF₂ラジカルの注入を行ったが、ラジカル発生機構9.15において、ガスのレーザー光分解とHラジカルの反応により、CFラジカルを発生させ、これを三フッ化メタン(CHF₃)および水素(H₂)ガスのプラズマ中に注入した結果、基板バイアス350V、三フッ化メタン(CHF₃)および水素(H₂)ガスの混合ガス(水素(H₂)30%)にて、シリコン酸化膜のエッチング速度5000Å/分、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比は5.0、均一性は、3σで、10%であることが判明し、上述の場合と同様、良好なエッチング特性が得られた。

【0081】以上から熱分解、光分解、電子照射分解、放電による分解、プラズマによる分解、触媒作用による分解、粒子衝突による分解を用いて、反応性ガスからCF₂あるいはCFラジカルを生成し、プラズマ中に導入すれば、高精度のシリコン(Si)に対するシリコン酸化膜の高選択エッチング(微細加工)が可能であるとの結論に達した。

【0082】ここで、図9に示したラジカル制御による本発明微細加工装置を用いて基板のエッチングを行う第3の具体例中の他の例について説明する。オクタフルオロサイクロブタン(C₄F₈)、オクタフルオロプロパン(C₃F₈)、三フッ化メタン(CHF₃)および一酸化炭素(CO)などの反応性ガスをガス導入口9.07から導入後、2.45GHzのマイクロ波で放電を生起させ、その放電中で電子がサイクロトロン運動をするように、磁気コイル9.02により875ガウス程度の磁界を与えて高密度のプラズマを生起させる。この際、印加する磁場は、電子のサイクロトロン共鳴を満たす程度になるように導入する周波数とともに適当に選択する。あるいは、UHF波(500MHz)やVHF波(100MHz)やRF波(13.56MHz)の電磁波を導入して高密度のプラズマを生起させる。これらの場合は、磁場を印加しない場合も含まれる。

【0083】一方、真空容器9.01の内部には、試料台としての電極9.09が設置され、この電極9.09上に被処理基体9.10としてのウエハー等が載置されている。電極9.09には、マッチング装置9.05を通じてバイア

ス用高周波電力印加用の高周波電源912が接続され、例えば周波数100KHzから100MHz程度までの制御が可能である。従って、電極909には、上記高周波の印加によりマイナス数Vからマイナス500V程度のバイアスが生じ、被処理基体910に印加される。電極909に載置された被処理基体910は冷却用水冷管911により冷却されている。また、真空排気装置に通じる排気口908が真空容器901に接続されている。ガス導入口907から、例えば、三フッ化メタン(CHF₃)が一定量導入されるとともに、真空排気装置で排気されて真空容器901内は所定のガス圧に保たれている。

【0084】ガス導入口907より導入された三フッ化メタン(CHF₃)は、プラズマ中で分解され、F、CF、CF₂、CF₃等のラジカルとCF⁺等のイオン918が発生する。プラズマから発生したラジカルは、被処理基体910上で反応し、適当なバイアス電圧のもとで被処理基体910は反応性イオンエッチングされる。このとき、流量、圧力、マイクロ波電力、バイアスなどのパラメーターを適宜選択して、ラジカルの密度、組成、イオンの密度、エネルギーを制御することにより、所望のエッチングを実現することができる。

【0085】4. 第4の具体例

図12は、本発明ラジカル制御による微細加工方法の第4の具体例に使用する本発明ラジカル制御による微細加工装置の一例を示し、第3の具体例と同様、プラズマ中に配置された被処理基体を微細加工するためのプラズマエッチング装置として構成してある。

【0086】図12において、図9におけるのと同一部分には同一符号を付して示している。従って、図9とは異なる部分についてのみ列挙すれば、1202はラジカル発生室、1203は第1のガス導入口、1204は永久磁石、1205はプラズマ、1206はコイル、1207は窓、1208は第2のガス導入口、1209は高周波電源および1210はラジカルをそれぞれ示している。

【0087】図12に示すプラズマエッチング装置において、真空容器901内に塩素(Cl₂)ガスを第1のガス導入口1203から導入し、高周波電源1209からの高周波誘導電界を印加して、プラズマ918を形成するとともに、Si基板上にシリコン酸化膜を形成し、シリコン酸化上に多結晶シリコン膜が形成された被処理基体910に高周波バイアスを印加させないで、シリコン膜のエッチングを行った。このとき、流量、圧力、マイクロ波電力などのパラメーターを適宜選択して、ラジカルの密度、組成、イオンの密度、エネルギーを制御してエッチングを行ったが、シリコン膜のエッチング速度4000Å/分、シリコン酸化膜に対するシリコンのエッチング選択比は13、均一性は、3σで、20%であり、エッチング特性として満足し得る値ではなかった。

【0088】そこで、第1のガス導入口1203より、Cl₂あるいはCl₂とH₂あるいはHClを導入し、さらにマイクロ波を印加してプラズマ1205を形成し、上記ガスを分解させて、ClあるいはHラジカルを発生させ、Clラジカル若しくはClとHラジカルあるいは励起されたHCl 1210のプラズマ中への注入を行なった。

【0089】さらに、流量、圧力、マイクロ波電力などのパラメーターを適宜選択したところ、多結晶シリコン膜のエッチング速度5000Å/分、シリコン酸化膜に対する多結晶シリコン膜のエッチング選択比は33、均一性は、3σで、10%、パターン形状も垂直であることが判明し、エッチング特性の飛躍的向上を実現することに成功した。

【0090】この結果から、第3の具体例において、プラズマ中にCF₂あるいはCFラジカルを注入することにより、シリコン(Si)に対する酸化シリコン膜の高選択比エッチングが実現可能となったと同様に、第4の具体例(本例)でもClラジカルなどの注入によって、酸化シリコン膜に対するシリコン(Si)の高選択比エッチングが可能となるため、ラジカル注入法によるプラズマ中のラジカル制御が微細加工を必要とする半導体デバイスの製造に極めて有効であることを発見した。

【0091】次に、この第4の具体例として示されたシリコン酸化膜のエッチングの詳細な実験結果について実験データをもとに説明する。図12に示すプラズマエッチング装置は、ラジカル発生室1202とプロセス室

(真空容器)901とから構成され、ラジカル発生室1202は、ラジカルを生成する真空容器であり、真空容器1202の内部には、永久磁石1204が真空容器の上部を取り囲んで取り付けられている。また、真空容器901の最上部には、マイクロ波を導入するための導波管904がマイクロ波導入のための石英窓903を通じて設けられ、さらに、マッチング機構905を通じてマイクロ波電源906に接続されている。マイクロ波の周波数は、2.45GHzであり、永久磁石1204との相互作用により、真空容器901中には、ECR放電が発生する。また、塩素(Cl₂)などの反応性ガスを導入するための第1のガス導入口1203がラジカル発生室1202に取り付けられている。

【0092】原料ガスを第1のガス導入口1203から導入後、2.45GHzのマイクロ波で放電が生じ、その放電中で電子がサイクロトロン運動するように永久磁石により、875ガウス程度の磁界が与えられて高密度のプラズマが生成される。このとき、印加する磁場は、電子のサイクロトロン共鳴を満たす程度になるよう導入する周波数とともに適当に選択される。あるいは、磁場を印加せず、UHF波(500MHz)やVHF波(100MHz)やRF波(13.56MHz)の電磁波を導入して高密度のプラズマを生成させてもよい。

【0093】一方、真空容器901には、コイル1206が酸化アルミニウムの窓1207上に設置されており、コイルの一端には、周波数13.56MHzのHF波を高周波マッチング回路を介して高周波電源1209より印加可能になっている。また、コイルの反対側は接地されている。高周波電力を印加することにより、窓1207を通じて誘導結合型の放電が生じ、真空容器901には、プラズマ918が生成される。

【0094】試料台としての電極909が設置され、この電極909上に被処理基体910としてのウエハー等が載置されている。電極909には、マッチング装置を通じてバイアス用を印加するための高周波電力印加用高周波電源912、例えば周波数600KHzの高周波電源が接続されている。従って、この電極909には、上記高周波の印加によりマイナス数十からマイナス100V程度のバイアスが生じる。電極909には、被処理基体910を冷却するための冷却用水冷管911が具備されている。

【0095】また、同装置には真空排気装置に通じる排気管908も接続されている。第1および第2のガス導入口1203および1208から原料ガスが一定量導入されるとともに、真空排気装置で排気されて真空容器901は、所定のガス圧力に保たれる。

【0096】試料台909には、被処理基体910が、設置されている。被処理基体910は、Si基板上に熱酸化により膜厚8nmのシリコン酸化膜を形成し、このシリコン酸化上に膜厚150nmの多結晶シリコン膜をCVD法により堆積し、得られた膜中にリンを拡散し、n型の多結晶シリコン膜を形成して有機質のレジストパターン（パターン寸法0.3μm、膜厚0.6μm）が形成されたものである。

【0097】まず、図12に示す真空容器901内に塩素(Cl₂)ガスをガス流量100sccmにて第1のガス導入口1203から導入する。この時、ガスの圧力は、1Paに保持した。次に、マイクロ波を電力900Wで導入して、プラズマ918を形成する。

【0098】次に、高周波電源1209からコイル1206にRF波の高周波電力を200Wから600Wで印加し、被処理基体910において、多結晶シリコン膜のシリコン(Si)に対する選択エッチングを行った。この際、基板下部電極には、基板バイアスの直流成分30Vが印加されるように、高周波電力を印加した。

【0099】図13は、上記においてマイクロ波電力を印加しない場合で、高周波電力を変化させたときの多結晶シリコンとシリコン酸化膜のエッチング速度を調べたものである。同図から、高周波電力が増加するにつれて多結晶シリコンのエッチング速度は増加するが、シリコン酸化膜のエッチング速度は減少する。高周波電力600Wにおいて、シリコン酸化膜に対する多結晶シリコンのエッチング選択比は、約14であった。

【0100】これに対し、図14は、マイクロ波電力を900Wで導入した場合において、高周波電力を変化させたときの多結晶シリコンとシリコン酸化膜のエッチング速度を調べたものである。同図から、図13と同様、高周波電力が増加するにつれて多結晶シリコンのエッチング速度は増加するが、シリコン酸化膜のエッチング速度は減少することが分かる。しかし、マイクロ波電力を導入しない場合（図13）に比べ、多結晶シリコン膜のエッチング速度の大幅な増加およびシリコン酸化膜のエッチング速度の低下が観測された。この場合、高周波電力600Wにおいて、多結晶シリコン膜のエッチング速度は、約6500Å/分、一方、シリコン酸化膜のエッチング速度は、約20Å/分であった。従って、シリコン酸化膜に対する多結晶シリコンのエッチング選択比は、約33であった。

【0101】最後に、圧力0.5Paおよび1Paにおいて、高周波電力600W、マイクロ波電力900Wを導入した場合と、マイクロ波の導入が無い場合とにおける多結晶シリコンのエッチング形状をSEMで観察した。結果は、圧力0.5Paにおいては、両者ともに垂直形状であった。

【0102】図15は、圧力1Paにおけるラジカル注入が有る場合と、無い場合とについて多結晶シリコンのエッチング形状をSEMで観察した結果を示す。同図より、マイクロ波を導入した場合は、寸法0.1μmのパターンが垂直形状でエッチングされているが、マイクロ波を導入しない場合は、パターンにサイドエッチングが観測された。

【0103】これらの現象を解明するために、プローブおよびレーザー誘起蛍光法等にて、プラズマ中のイオンおよびCl原子密度を測定したところ、マイクロ波を導入した場合は、導入しない場合に比べ、イオンおよびCl原子密度が大幅に増加することが判明した。すなわち、マイクロ波を導入しない場合は、未分解の塩素(Cl₂)が多結晶シリコンと自然反応するために、高いエッチング速度と垂直形状のパターン形成との両立が困難であるが、マイクロ波を導入した場合は、塩素(Cl₂)が予め高分解され、Clラジカルがエッチングプラズマ中に注入されるため、多結晶シリコンのエッチングは、ClイオンとCl原子とにより、進行する。従って、高い選択比、エッチング速度で、垂直形状のエッチングが実現されることが判明した。

【0104】上記具体例においては、図12に示す微細加工装置を用いて塩素(Cl₂)ガスをECR励起マイクロ波を用いて高解離させることによってClラジカルのプロセス室への注入を実現しているが、第3の具体例の場合と同様、図9に示す装置を用い、ラジカル発生機構915において、塩素(Cl₂)ガスをECR励起マイクロ波を用いて高解離させることによってClラジカルのプロセス室への注入を行いエッチングを実現しても

よい。

【0105】さらに、図9に示す装置を用い、ラジカル発生機構915において、ある基体を冷却させ、その基体に塩素(Cl_2)ガスを吸着させ、液化あるいは固体化させたうえで、ガスにレーザー、例えばエキシマレーザー、プラズマ、あるいは電磁波を照射して Cl ラジカルを発生させ、注入することによりエッチングを行っても、上記具体例(第4の具体例)と同様の結果が得られた。

【0106】以上、第1から第4までの具体例を挙げ、本発明を詳細に説明して来たが、ここで、本発明にとって最も重要な、ラジカルの密度および組成の制御につき再度とりまとめて説明する。ラジカル発生機構(第1の具体例では114、以下第2、第3、第4の具体例ではそれぞれ701、915、1202(第4の具体例ではラジカル発生室という))は、例えば、第1の具体例で示されるように、マイクロ波を印加するための導波管が設けられ、これによりマイクロ波電源に接続されるマイクロ波導入装置とマイクロ波導入によりラジカル発生管112の内部にプラズマ115を生成させる装置、UHF波やVHF波やRF波などの高周波の導入によりラジカル発生管112の内部にプラズマ115を生成させる装置、あるいは、第2の具体例で示されるように CO_2 レーザーあるいはエキシマレーザーあるいは水銀ランプ光源に連結されたレーザーあるいは光照射装置、あるいは、第3具体例で示されるようにランプやヒーターが具備された加熱装置あるいは、触媒反応を促進するための触媒の載置と加熱装置を組み合わせた装置あるいは電子照射装置あるいは粒子による衝突装置であり、第1の具体例においては、混合ガス導入口113から導入したガスをラジカル発生機構114により分解させることによりラジカル116が発生する。

【0107】発生したラジカルは、ラジカルスリット117を通じて真空容器101内で形成されたプラズマ109中へ輸送され、プラズマ109中にラジカル116を注入することが可能である。なお、ラジカルスリット117は、適宜装着、取り外しが可能であるが、多数のラジカルが発生した場合、ラジカルスリットの材質、温度の選択により、ある特定のラジカルを選別することが可能である。

【0108】ラジカル発生管112から導入されたラジカルをプラズマ109へ注入することにより、プラズマ109中のある特定のラジカル密度のみを選択的に高めることが可能となる。また、逆にある特定のラジカルを注入し、該ラジカルとプラズマ中で生成されたラジカルとの反応により、プラズマ中のある特定のラジカル密度を減じることが可能である。即ち、このラジカル注入機構により、真空容器101内におけるプラズマ中のラジカルの密度および組成を広範囲にかつ精密に制御することが可能となる。

【0109】なお、上述の第1から第4までの具体例では、ラジカルを発生する方法として、マイクロ波励起による放電プラズマ、加熱、光、触媒作用を用いたガスの分解によったが、その他、電子照射あるいは粒子衝突などを用いても、あるいは、固体ターゲットにレーザーあるいはプラズマあるいは電子照射を行い、あるいは液体材料にレーザーあるいはプラズマあるいは電子照射などの電磁波の照射を行うなどしても、ラジカルが効率よく発生すれば、真空容器内のプラズマ中のラジカルの密度および組成を広範囲かつ精密に制御できるなど同様の結果がえられるため、これらのうちから適宜選択すればよい。

【0110】また本発明は、第1から第4の具体例で説明した本発明ラジカル制御による薄膜形成方法および微細加工方法に使用するプラズマCVD装置やプラズマエッチング装置などの、ラジカル制御による薄膜形成装置および微細加工装置を含んでいるが、それら装置の構成(薄膜形成装置、微細加工装置とも構成要件としては同じ)は以下のとおりである。

【0111】すなわち、ラジカル制御による薄膜形成および微細加工装置は、プラズマ放電機構を含んでなる真空容器と、その真空容器に接続された真空排気装置と、真空容器に接続され、プラズマ発生機構、光照射機構、加熱機構、電子照射機構、触媒機構および粒子衝突機構のいずれかからなるラジカル発生機構を含んで密度および/または組成が制御されたラジカルを発生するラジカル発生室とを少なくとも具備、ラジカル発生室において、ラジカル発生室に供給された原料物質(ここに、物質とはガス、固体材料あるいは液体材料を含む)を前記ラジカル発生機構により分解し、物質の分解によって生じる密度および/または組成の制御が行われたラジカルを真空容器に輸送し、上記のプラズマ放電機構で発生させたプラズマ中に注入し得るように構成されている

【0112】

【発明の効果】本発明ラジカル制御による薄膜形成方法、あるいは微細加工方法によれば、簡単なラジカル発生装置を従来の薄膜形成装置あるいはエッチング装置に接続あるいは、内部に設置して薄膜形成あるいは微細加工を行うことにより、従来得ることが不可能であった機能性材料や高品質薄膜材料の形成、あるいは微細加工特性の大幅な向上を実現することができる。

【0113】例えば、本発明を用いたプラズマCVDや反応性スパッタリングによる非晶質シリコン膜、微結晶シリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、ゲルマニウム膜、シリコンゲルマニウム膜などのシリコン化合物、ダイヤモンド膜、硬質炭素膜、フラーレンなどの炭素膜、ガリウム、ひ素などを含む化合物、ITO、テフロン、低誘電体膜、高誘電体膜など、半導体、絶縁物、超伝導体あるいは金属膜の形成、あるいはフルオロ

カーボンガス、塩素ガスなどのハロゲンガスあるいは炭化水素系ガスをを用いた微細加工への適用が可能となる。

【0114】また、本発明ラジカル制御による薄膜形成装置あるいは微細加工装置によれば、簡易な装置として上記プロセス（薄膜形成あるいは微細加工）が実現されるため高性能の薄膜形成あるいは微細加工装置（例えば、プラズマエッチング装置、プラズマCVD装置、反応性スパッタリング装置、ラジカルビーム装置、ラジカルCVD、ラジカルエッチング、ラジカルドーピング装置）を構成することができるので、これら装置を安価に提供することが可能となる。

【0115】これら本発明の効果を、例えば、第3の具体例（図9）のラジカル制御による微細加工方法について言えば、発生したラジカルは、スリットを通じて真空容器に輸送され、プラズマ中に注入される。これにより、プラズマ中の特定のラジカル、例えば、エッチングに重要な役割を果たしているラジカルであるラジカルCF₂の密度を選択的に飛躍的に増加させることが可能となる。

【0116】また、ラジカル注入下において、バイアスなどのパラメータを適宜選択して、イオンの密度、エネルギーを制御することにより、被処理基体のエッチング特性、例えば、シリコン酸化膜に対するシリコン（Si）の選択比、微細加工形状、エッチング速度、均一性などを飛躍的に向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明ラジカル制御による薄膜形成方法の第1の具体例に使用する本発明ラジカル制御による薄膜形成装置の一例を示している。

【図2】薄膜堆積速度の水（H₂O）の分圧依存性を示している。

【図3】堆積膜の表面形態（膜質）の水（H₂O）の分圧依存性をSEM写真によって示している。

【図4】形成薄膜に占めるダイヤモンド成分の水（H₂O）の割合依存性を示している。

【図5】水（H₂O）の割合を変えて形成したダイヤモンド膜と非ダイヤモンド膜のエッチング速度の水（H₂O）の分圧依存性を示している。

【図6】薄膜形成中のラジカルの発光強度の水（H₂O）の分圧依存性を示している。

【図7】本発明ラジカル制御による薄膜形成方法の第2の具体例に使用する本発明ラジカル制御による薄膜形成装置の一例を示している。

【図8】形成薄膜に占める微結晶シリコンの堆積割合のPdの壁の温度依存性を示している。

【図9】本発明ラジカル制御による微細加工方法の第3の具体例に使用する本発明ラジカル制御による微細加工装置の一例を示している。

【図10】ヘキサフルオロプロピレンオキサイト（HFPO）ガスを導入しないときの、エッチングの結果を示

している。

【図11】ヘキサフルオロプロピレンオキサイト（HFPO）ガスを導入したときの、エッチングの結果を示している。

【図12】本発明ラジカル制御による微細加工方法の第4の具体例に使用する本発明ラジカル制御による微細加工装置の一例を示している。

【図13】多結晶シリコンおよびシリコン酸化膜のそれぞれのエッチング速度の印加高周波電力依存性（ただし、マイクロ波電力を印加しない場合）を示している。

【図14】多結晶シリコンおよびシリコン酸化膜のそれぞれのエッチング速度の印加高周波電力依存性（ただし、マイクロ波電力を印加した場合）を示している。

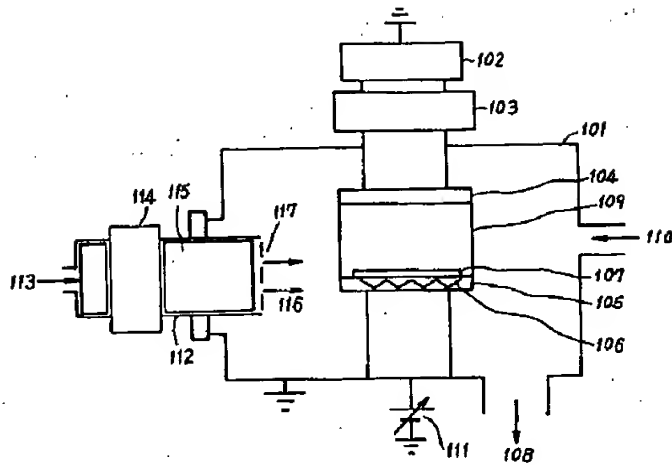
【図15】ラジカル注入が有る場合と、無い場合における多結晶シリコンのエッチング形状を示している。

【符号の説明】

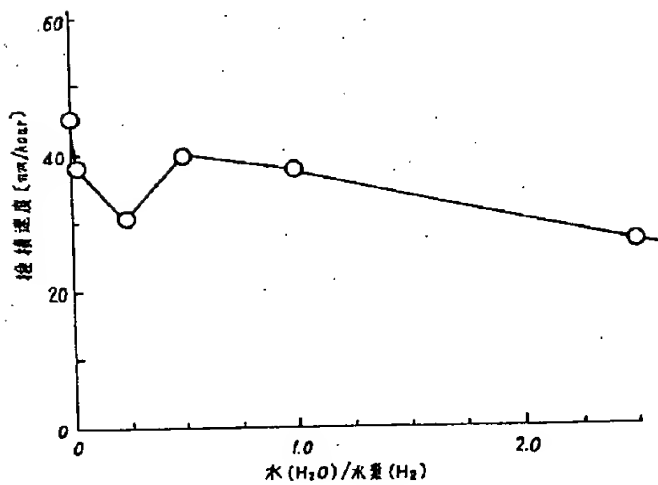
- 101 真空容器
- 102 高周波電源
- 103 マッチング機構
- 104 上部電極
- 105 下部電極
- 106 ヒーター
- 107 被処理基体
- 108 排気口
- 109, 115 プラズマ
- 110 ガス導入口
- 111 バイアス電源
- 112 ラジカル発生管
- 113 ガス導入口
- 114 ラジカル発生機構
- 116 ラジカル
- 117 ラジカルスリット
- 701 ラジカル発生機構（壁材）
- 702 スリット
- 703 ガス導入口
- 704 ラジカル
- 901 真空容器
- 902 磁気コイル
- 903 石英窓
- 904 導波管
- 905 マッチング機構
- 906 マイクロ波電源
- 907 ガス導入口
- 908 排気口
- 909 電極
- 910 被処理基体
- 911 冷却用水冷管
- 912 高周波電源
- 913 ラジカル注入機構
- 914 反応性ガス導入口

- 915 ラジカル発生機構
- 916 ラジカル
- 917 スリット
- 918 プラズマ (イオン)
- 1202 ラジカル発生室
- 1203 第1のガス導入口
- 1204 永久磁石

【図1】

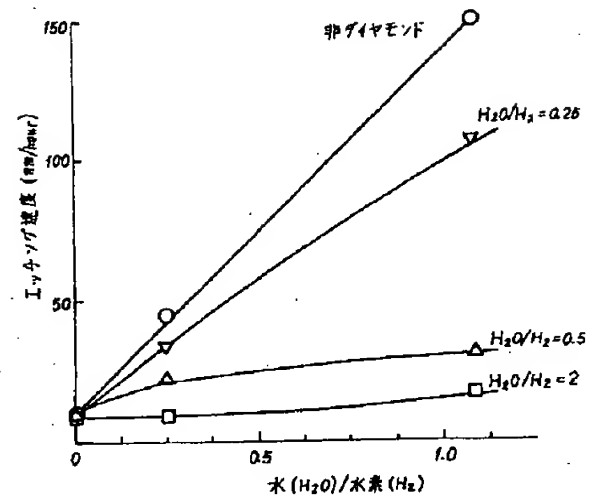


【図2】

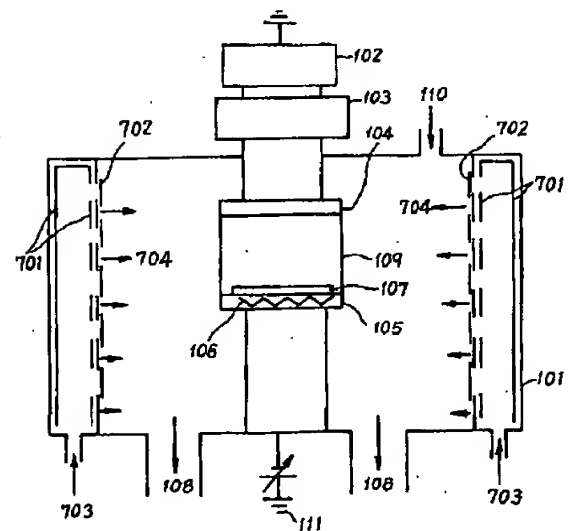


- 1205 プラズマ
- 1206 コイル
- 1207 窓
- 1208 第2のガス導入口
- 1209 高周波電源
- 1210 ラジカル

【図5】

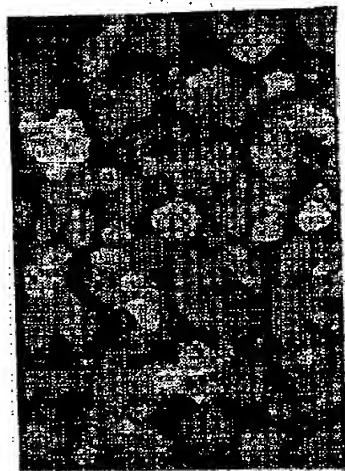


【図7】

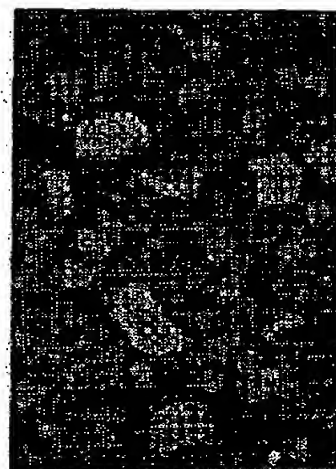


【図3】

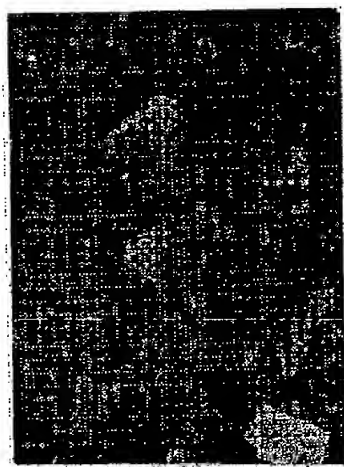
図面代用写真



200 nm

 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0.02$ 

200 nm

 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0.27$ 

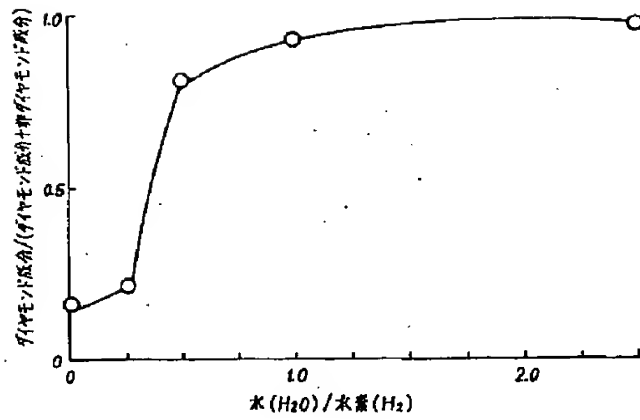
200 nm

 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 1.0$ 

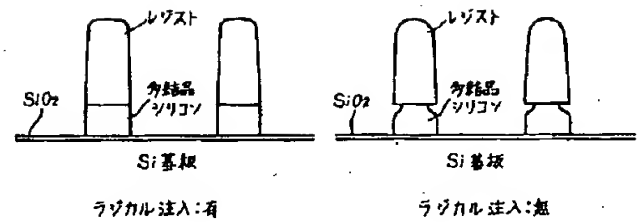
200 nm

 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 2.8$

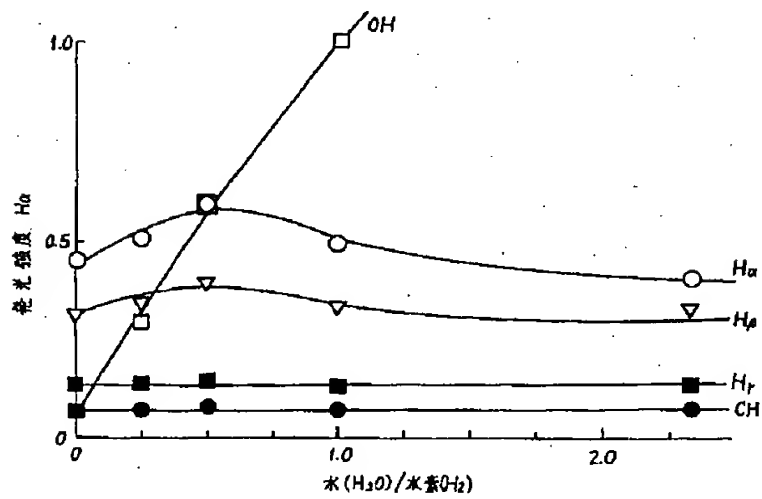
【図4】



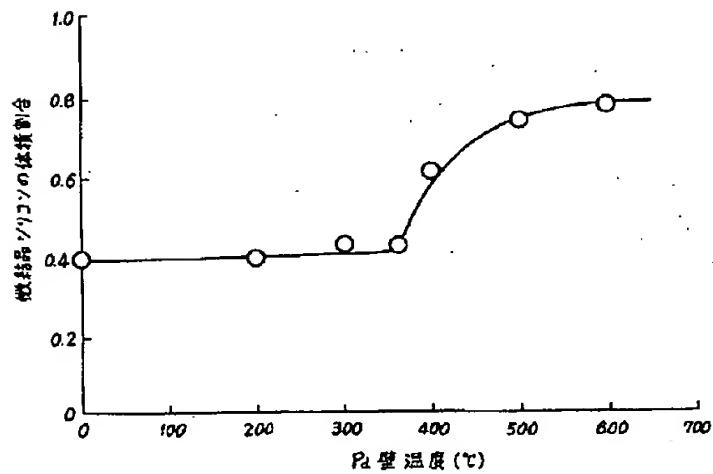
【図15】



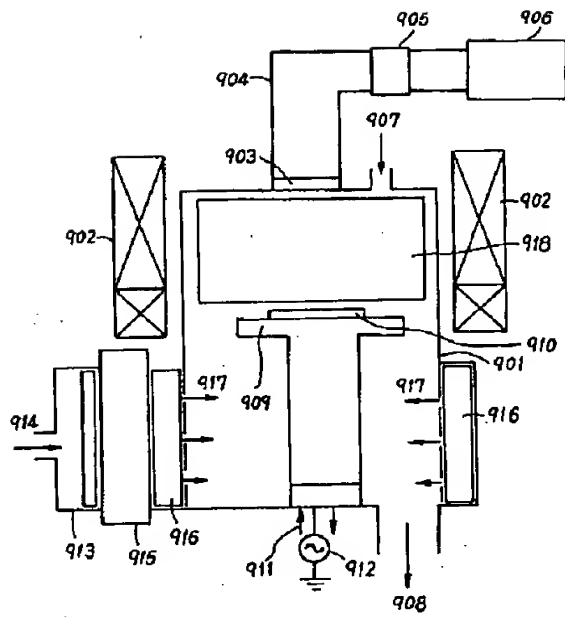
【図6】



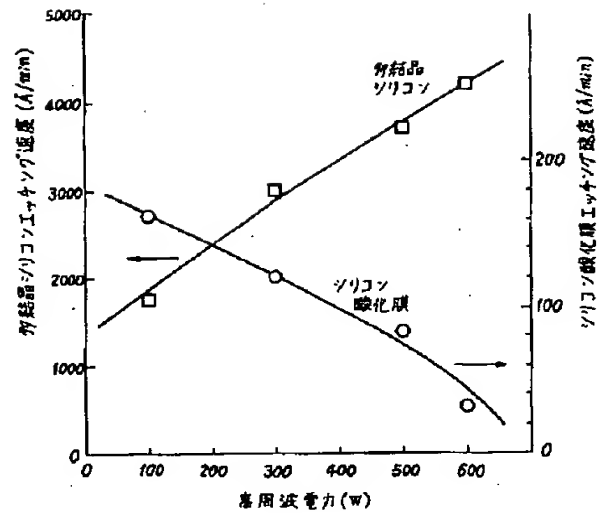
【図8】



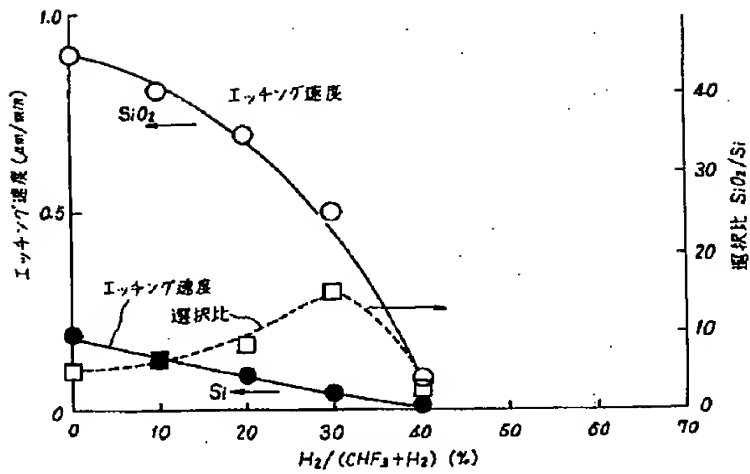
【図9】



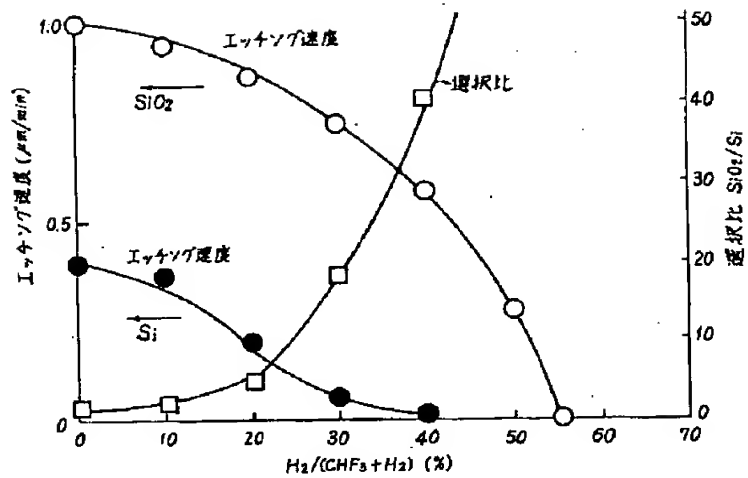
【図13】



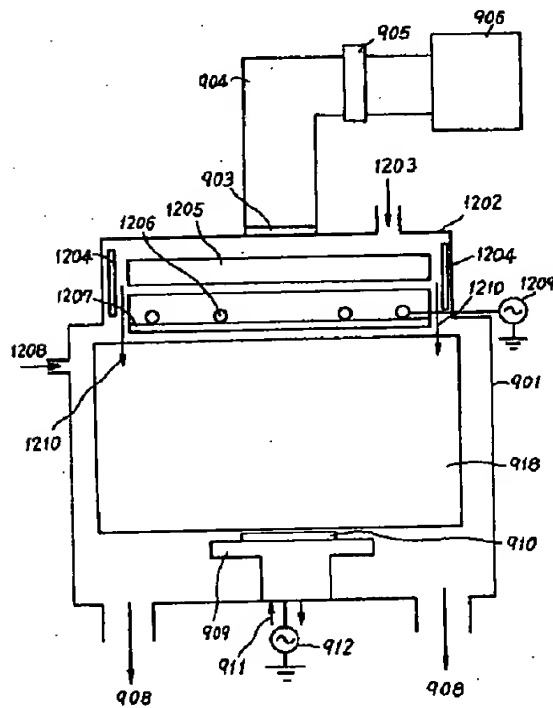
【図10】



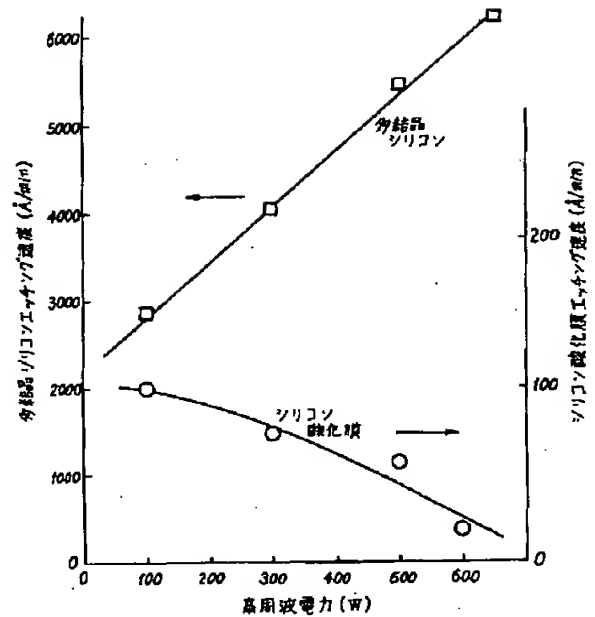
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 3 0 B 29/04

29/06

H 0 1 L 21/205

21/3065

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

F I

C 3 0 B 29/04

29/06

H 0 1 L 21/205

21/302

技術表示箇所

B

5 0 4 C

B